⑲ 日本国特許庁(JP)

10 特許出額公開

⑫ 公 開 特 許 公 報 (A)

昭62 - 2404

@Int_Cl.4

識別記号

庁内整理番号

匈公開 昭和62年(1987) 1月8日

H 01 B 1/16

8222-5E

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

の発明の名称 厚腹ペースト

> ②特 頤 昭60-139904

四出 願 昭60(1985)6月26日

砂発 明 者 \blacksquare 栄 一

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 昭栄化学工業株式会

社内

勿発 明者 氇

信

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 昭栄化学工業株式会

补内

79発 明 老 圂 稔

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 昭栄化学工業株式会

社内

①出 願 人 昭栄化学工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

1. 発明の名称

厚膜ペースト

2. 特許開業の顧用

1種又は2種以上の金属塩を含む溶液を暗霧 して破損にし、その欲済を鉄金属塩の分解温度よ り高くかつ金鷹の融点より高い温度であって、し かも金属の融点以下の遺皮で金属が酸化物を形成 する場合にはその誰化物の分解温度より高い温度 で加熱することによって製造された金銭的末を埋 電奴分として用いることを特徴とする原題ペース ١.

金属粉末が単一金属の粉末、合金粉末及びこ れらの舞合粉末から選ばれる特許請求の範囲第1 項配収の厚膜ペースト。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明はエレクトロニクス用摩膜ペーストに収 する.

エレクトロニクス分野において、電子回路や低

抗、コンデンサ、ICバッケージ等の部品を製造 するために、現体ペーストや抵抗ペーストなどの 厚膜ペーストが使用されている。これは金、銀、 白金、バラジウム、ルテニウム等の負金属や網、 ニッケル、アルミニウム、モリブデン、タングス テンなどの卑金属やこれらの合金、酸化物等の砂 末を導電成分とし、必要に応じてガラス等の無機 結合剤やその他の凝加剤と共に有機ピヒクル中に 均~に混合分配させてペースト状としたものであ り、絶縁基板上に適用した後高温で焼付けするか、 又は比較的低温で加熱乾燥することによって導体 被膜、抵抗被膜を形成する。

従来の技術

このような厚膜ペーストに使用される金属粉末 としては、従来より金鳳化合物の溶液に選元剤を 作用させて担式意元する方法、金属の符稿をアト マイズする方法、あるいは金属を真空中又は不活 性ガス中で蒸発させて微粉化する方法で製造され たものなどが使用されている。

発明が解決しようとする問題点

序膜ペーストに受求される一般的な特性は、形成された被膜が微密であること、基板と強固に接着していること、特に導体ペーストの場合、被投表面に被化物やガラス質成分が少ないことなどである。

このような特性を満たすために、厚談ペースト 用金属粉末としては、次のような性質を有するも のが望まれている。

① 観密で均一な被談を形成するため、塗料中で の分散が良好であること。

②不輌物が少いこと。

不輔物が多いと半導体とのオーム指合性、 耐腐食性、耐腐塊性その他の需気特性に悪影響 を及ばすので、できるだけ低レベルに抑える必 要がある。

御結晶性が良好であること。

特に高温焼皮タイプのペーストでは、結晶性が良くないと焼皮過程において金属粉末の焼 結が早すぎるため掛けたガラス質結合剤が基板側に移行せず、接着強度不良となったり、ガラ スが関資面に得いて導電性や半田付け性を阻害するなどの問題を引起こす。従って結晶性が良く、結晶の方向が辿っていることが望ましい。

④ 粒径がほぼ 0.1~10点の範囲で、粒子形状が 揃っていること。

従来の提式還元法により製造された約末は、種々の形状、粒径のものがあるが、分散性、結晶性が共に良好でかつ高純度の金属粉末が得られない。アトマイズ法では、生成する粉末の粒径が大きく、微粉化が困難であるため、那くて概管な被膜が得られない。、又蒸発法では逆に粒径が小さすぎ、途料化するのが困難であると共に分散性の良いものが得られない。

従ってこれらの方法で得られた粉末では、厚股ペーストに要求される種々の特性を満足させるには限界があった。

問題点を解決するための手段

本発明は、1種又は2種以上の金属塩を含む溶 液を噴霧して破消にし、その液液を該金属塩の分

解循度より高くかつ金属の触点より高い温度であって、しかも金属の触点以下の温度で金属が酸化物の分解温度で放射を形成する場合にはその酸化物の分解温度で加熱することによって製造された金魚の 粉末を導電成分として用いることを特徴とする。 粉末を導電成分として用いることを特徴とする。 脱べーストである。 脚一金属の粉末、合金粉末及びこれらの混合粉末 をも含むものとする。

作用

本発明の特徴は、準電成分として用いる金融的末にある。金銭の種類としては例えば金、銀、白金、パラジウム等の賃金属や網、ニッケル、コパルト、アルミニウム、モリプデン、タングステン等の卑金属又はこれらの合金などを来から時間成分として使用されているものであればよい。

本発明の原制ペーストに使用される粉末を製造するにあたって、金銭塩としては、加熱分解により目的とする金銭を析出するものであればいかなるものでも良く、一例としてこれらの金属の硝酸塩、硫酸塩、塩化物、アンモニウム塩、リン酸塩、

カルボン酸塩、金属アルコラート、網脂酸塩など が作けられる。単一金属について異なる複数の塩 を併用することもできる。2種以上の金融の塩を 混合使用しても良く、又複塩や蜘塩を使用しても 良い。これら金属塩の1種又は2種以上を、水や、 アルコール、アセトン、エーテル等の有機溶剤あ るいはこれらの混合溶剤中に溶解し金属塩溶液を を成する。単一の金鼠の塩溶液を用いれば純金属 粉末が得られるが、合金を形成する2種以上の金 興を溶解した溶液を用いれば合金粉末を製造する ことができる。尚跟合する2種以上の金属が合金 を生成しないものであれば、混合粉末が得られる こともある。金属塩溶液は、噴霧器により噴霧し て液腐とし、次いで金属塩の分解温度より高くか つ金属の融点より高い温度であって、しかも金属 の融点以下の温度で金貨が酸化物を形成する場合 にはその最化物の分解温度より高い温度で加熱を 行うことにより、球状で表面の平滑な金属粉末が 生成する。

尚、粉末の製法において加熱温度が金属の融点

特別昭62-2404 (3)

より低温であると、球状粉末ができず、密度も低 いのでペースト用には好ましくない。従って少く とも徹点より高温で加熱する必要がある。望まし くは目的金銭の融点より100℃以上高温で加熱 を行うのがよい。又金銭塩が分解する際、あるい は分解した後、金属の融点より低い温度で酸化物 を形成するような金鷹においては、少くとも慈麗 化物が分解する温度まで加熱することが必要であ る。尚、合金を形成する2種以上の金属塩を形成 する場合には、加熱温度は毎の分解温度以上であ ってかつ該金属を観点成分とする合金の融点より 高い温度であればよい。金属粉末の粒径は金属場 の遺皮、溶媒の種類及び混合比、噴鍋遊皮、噴霧 欲請の大きさ、及び加熱温度に依存するので、こ れらの条件を適宜設定することにより容易にコン トロールすることができる。特に粒径に直接関係 するとみられる機器被装のサイズについては、噴 請した軟体を更に固体の障害物や回転体に衝突さ せることによって小さくすることができる。又育 蝶の錦点が低いと加熱時の鎌屋により破積の分裂

が記こり暮く、被消が数欄化するため、生成する 金銭粉末の数径が小さくなると考えられる。

木売明の声吸ベーストは、上記観法で得られた 金庫別末を導電成分として用いるもので、常法に 従い、必要に応じて無機結合剤やその他の抵加剤 を加え、有機ピヒクル中に均一に分散させたもの である。

上記製法で得られた粉末は結晶性が非常に良良の 分放性も極めて良好であるため、この粉末を導起 成分としした厚製ペーストは、薄くて動物かつ 越 板と強固に接着した被膜を形成することができる。 特に専体ペーストの場合、被膜表面に酸化物やガ ラス製成分が少なくなるため、半田付け性、ワイ セポンディング性、ダイボンディング性の優れた ものが得られる。

実 焼 侽

次に実施例及び比較例をあげて本発明を具体的 に説明する。

実筋例1

Ag NO」 結晶をエタノール80%を含むエタ

この粉末を用い、以下の配合で導体ベーストを 作成した。

Ag粉末	1000
ガラスフリット	5 9
B i 2 O 1	0 8
有機ピヒクル	3 O g

比较例1

加熱温度を900℃とする以外は実施例1と同様にして、A9 約末を製造した。以形の粒子は砕られず、不定形で最大粒径10点、最小粒径1点であった。この約末を用い、実施例1と周一配合で導体ペーストを作成した。

比较明 2

製式還元法で作った級大粒怪1. 5 km 、 段小粒径0. 5 km の A g 粉末を用い、 実施例1と同一配合で製体ペーストを作成した。

比较試験

実施例1、比較例1及び比較例2で得た3種のベーストをそれぞれアルミナ基板上に印刷し、800で免成し、通常の摩膜物体の評価方法で試験を行った結果を表1に示す。



表 1

評価項目	粘度特性 (poise)			1	华田事	接着強度(kg)本	
	0.4	4	40	印制性	れ性	初期	エージング後
Ag 89	sec ⊣	SEC -1	Sec -				
実施例1	8500	2300	800	0	良好	2.5	1.5
比較例1	4000	1800	800	х	良好	1,5	0.5
比较例2	8000	2900	1500	Δ	ピンホ	2.0	0,9
	ĺ			_	ール有	"	0,0

本接着強度は 1.5m□バターンで評価した。 エージング強度は 150℃24時間放置後の値である。

表1から明らかなように、本発明の原膜ペーストは優れた特性を示す。実施例1のペーストは、スクリーン印刷のためには現ಮ的な粘度特性を有しており、印刷性が良好である。文学来より半田

日末であった。

この合金粉末を用い、以下の配合で導体ペーストを作成した。

A g	/ P d	合金粉末	1009
有機	ピヒク	N	8 2 9

このペーストをセラミックシート上に印刷し、 1100℃で競皮したところ、機厚 1.2 m で穴の 少ない 教密な膜が得られた。比抵抗は約20μΩ ・ Om で あった。

比較例3

超式選元法で作った最大粒径1、 5 ml 、 最小粒径0、 5 ml の A 0 粉末及び平均粒径 0.2ml の P d 粉末を用い、以下の配合で導体ペーストを作成した。

A g 粉末	8 O g
P d 粉末	209
有機ピヒクル	8 2 g

このペーストをセラミックシート上に印刷し、 1 1 0 0 ℃で焼成したところ、膜厚 1.2 ma では運 鉄膜が得られなかった。 ばれ作と接着強度とは相反する特性として知られていたが、この結果からわかるように、従来自己にないのは無難を用いたものでは、ないのでは、接着強度に使れていることががある。これは本発明では、を使れているためを使がない。これにすることができ、ないのでは、ないのでは、ないのでは、ないのでは、ないのでは、ないのでは、ないのでは、ないのでき、ないのと思われる。

実施例 2

A O N O 1 及び P d (N O 3) 2 を、メタノール 5 O %を含むメタノールー水混合溶媒に溶解し、O . 5 m ol/ L の溶液を作った。但し A G N O 3 と P d (N O 3) 2 の混合初合は、 A G と P d の必然を作った。この溶液を、変態例 1 と同様にして、電気炉で 1 2 O O でに加熱されたセラミック管中に嗅鏡し、 延集した。 符られた粉末は最大粒径 2 . 5 ma、 風小粒径 1 . 5 maで結晶性の良い表面平滑な球状 A g / P d 合金

灾施例3

HAU CI 4 結構を工気ノールに溶解し、O.5 P OI/ & の審徴を作成した。この溶液を、実施例2 と同様にして吸露熱分解し、最大粒径1. O AM、最小粒径O.5 AMで結晶性の良い球状Au 粉末を得た。

この粉末を用い、以下の配合で導体ペーストを 作成した。

A u 粉末	1000
ガラスフリット	3 0
CuO	1 0
左側レレカル	

このペーストをアルミナ技板上に印刷し、90 0℃で焼成したところ、膜厚 7点で栽密な設が得られた。この膜上にTUS法でワイヤボンディングを行ったが、2000ショットでボンディング不良は全くなかった。

劝果

実施例からも明らかな通り、本発明のペーストは球状で結晶性が良く、しかも高分散性の金属粉

特開昭62-2404 (5)

末を使用しているため、癖くて敷密かつ透板と強 図に接着した複数を形成することができる。特に 遺体ペーストの複合、複数姿面に酸化物やガラス 質成分が少なくなるため、半田付け性、ワイヤボ ンディング性、ダイボンディング性の優れたもの が得られる。

特許出願人 昭栄化学工業株式会社

JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT JOURNAL

KOKAI PATENT NO. SHO 62[1987]-2404

Int. cl.4:

H 01 B 1/16

Sequence Nos. for Office Use:

8222-5E

Application No.:

Sho 60[1985]-139904

Application Date:

June 26, 1985

Publication Date:

January 8, 1987

THICK-FILM PASTE

Inventors:

Eiichi Asada, Shinichi Ono, Minoru Matsuo c/o Shoei Kagaku Kogyo K.K., 2-1-1 Nishishinjuku,

Shinjukuku, Tokyo

Applicant:

2-1-1 Nishishinjuku, Shinjukuku, Tokyo

Claims

1. Thick-film paste, characterized by using, as an electrically conductive component, metal powders obtained by misting a solution containing one or more metal salts and heating the mist at a temperature higher than the metal salt

decomposition temperature, higher than the metal melting point, and higher than metal oxide decomposition temperature when the metal forms oxide at a temperature below the metal melting point.

2. Thick-film paste of Claim 1, wherein the metal powder is single metal powder, alloy powder, or mixtures thereof.

Detailed explanation of the invention

Industrial utilization field

The present invention concerns thick-film pastes for electronics.

In the electronics field, thick-film pastes such as conductor pastes and resistor pastes have been widely used in the manufacture of electronic circuits, resistors, condensers, IC packages, etc. These pastes contain conductive components such as, noble metals, e.g., gold, silver, platinum, palladium, ruthenium, etc.; base metals, e.g., copper, nickel, aluminum, molybdenum, tungsten, etc., their alloys and oxides, and optionally inorganic binders such as glass and other additives in a uniform paste form in an organic carrier. These pastes are applied on a dielectric plate and baked at high temperature or heat-dried at relatively low temperatures to form conductor or resistor films.

Conventional technology

In general, the metal powders used in such thick-film pastes are prepared through wet reduction by treating a metal compound solution with a reducing agent, atomizing molten metal, or fine powdering by evaporation of a metal in vacuum or an inert gas.

Problems to be solved by the invention

The general characteristics required for thick-film pastes are compactness, good adhesion on substrates, and low surface oxide or glass content, especially in the case of conductors.

To satisfy such characteristics, the metal powders used in thick-film pastes should have the following properties:

- (1) Good dispersibility in coating materials for uniform compactfilm formation.
- (2) Low impurity content.

The lowest possible impurity content is needed, since the impurities show adverse effects on the ohmic bonding to semiconductors, the corrosion resistance, the environment resistance, and other electrical properties.

(3) Good crystallinity.

In the firing process, if the crystallinity is poor, the metal powders sinter fast, especially in pastes fired at high temperatures and the molten glass binder does not migrate toward the substrate, resulting in poor adhesion; the glass floats on the film surface, impairing the electric conductivity and solderability. Therefore, good crystallinity and crystals oriented in one direction are desirable.

(4) Particle size in the 0.1-10- μ m range, with uniform particle shape.

Powders obtained by a conventional wet-reduction process are of various shapes and sizes; this process does not provide highly pure metal powders with good dispersibility as well as crystallinity. The atomization process provides powders in large sizes and fine powdering is difficult, thus thin compact films cannot be attained. The evaporation method provides powder too

small in size, using them to make pastes with good dispersion is difficult.

Therefore, powders obtained by these methods are only marginally successful in satisfying the characteristics required for the thick-film pastes.

Means for solving the problems

The present invention is a thick-film paste, characterized by using, as an electrically conductive component, metal powders obtained by misting a solution containing one or more metal salts and heating the mist at a temperature higher than the metal salt decomposition temperature, higher than the metal melting point, and higher than metal oxide decomposition temperature when the metal forms an oxide at a temperature below the metal melting point. In the present invention, metal powder means a powder of a single metal, alloys, and mixtures thereof.

Action

The characteristics of the present invention are related to the metal powders used as conductive components. Such metals include noble metals such as gold, silver, platinum, palladium, etc.; base metals such as copper, nickel, cobalt, aluminum, molybdenum, tungsten, etc., and alloys thereof, which have been used as conductive components in conventional methods.

In the manufacture of powders used in thick-film pastes in the present invention, any metal salts can be used if they deposit the desired metals upon thermal decomposition; metal nitrates, sulfates, chlorides, ammonium salts, phosphates, carboxylates, alcoholates, resin-acid salts, etc. Many different salts of a single metal may be used together, or double and complex salts may also be used. One or more of such metal salts are dissolved in a single or mixed solvents chosen from water, alcohol, acetone, ethers, etc. to form metal-salt solutions. A pure metal powder is obtained when a single metal salt is used, while an alloy powder is obtained when a solution of salts of two or more metals that form alloys is used. When those metals are not alloy-forming, mixed powders are obtained. The metal solutions are formed into a mist and heated at a temperature higher than the metal salt decomposition temperature and higher than the metal melting point, or higher than the metal-oxide decomposition temperature when the metal forms an oxide at a temperature below the metal melting point, to give spherical metal powders with a smooth surface.

In the manufacture of powder, temperatures below the metal melting point produce nonspherical powders with low density, and not suitable for pastes. Thus, the heating temperature must be higher than the metal melting point. Desirably, the heating should be performed at a temperature about 100°C higher than the melting point of the desired metal. For metals forming oxides at a temperature below the metal melting point during or after metal-salt decomposition, the heating must be done at a temperature higher than the metal-oxide decomposition temperature. For mixed salts of two or more metals that form alloys, heating must be done at a temperature higher than the metal-salt decomposition temperatures and also higher than the melting point of the resulting alloy. The size of the metal powder is dependent upon the metal-salt concentration, the types and mixing ratio of solvents, misting speed, mist size, heating temperature, etc.; the powder size can be thus controlled easily by the appropriate selection of such conditions. The mist size,

especially, seems to be directly related to the metal-powder size, mist droplets can be further divided by colliding such droplets with a solid obstacle or a rotating body. When the solvent boiling point is low, boiling during the heating further divides the mist droplets, and produces metal powder very small in size.

The thick-film pastes of the present invention utilize metal powders obtained by the process above, as the conductive components, together with optional inorganic binders and other additives, and uniformly disperses them in organic carriers.

The metal powders obtained by this process have excellent crystallinity and dispersibility. Thick-film pastes using such powders as the conductive components form thin compact films with excellent substrate adhesion. Especially, in the case of conductor pastes, the films have very low oxide and glass content on the surface, thus solderability and, wire- and die-bonding properties are good.

Application examples

The present invention is explained below in detail, with application examples and comparative examples.

Application Example 1

A solution of 0.5 mol/L was obtained by dissolving AgNO₃ crystals in aqueous ethanol with an ethanol content of 80%. A mist was formed from a double-wall tubular misting machine by discharging the above solution at a rate of 2.0 mL/min through the inner cylinder of a two-fluid nozzle and compressed air through the outer cylinder at a rate of 10 L/min. When mist was

made in a ceramic tube in an electric furnace at 1100°C, air was fed at a rate of 20 L/min outside the two-fluid nozzle to lead the mist into the heating zone where the mist was thermally decomposed. The product was collected by a cyclone and glass filter. The powder obtained was perfectly spherical, smooth-surfaced Ag with good crystallinity, a maximum particle diameter of 1.7 μ m, a minimum particle diameter of 0.5 μ m.

A conductor paste was prepared using this powder as shown below.

Ag powder	100	g
Glass frit	5	g
Bi ₂ O ₃	8	g
Organic carrier	30	a

Comparative Example 1

Application Example 1 was repeated at 900°C to obtain an Ag powder that was nonspherical and irregular and had maximum particle diameter of 10 μ m and a minimum particle diameter of 1 μ m. A conductive paste was prepared using this powder with a composition similar to Application Example 1.

Comparative Example 2

Ag powder with a maximum particle diameter of 1.5 μm and a minimum particle diameter of 0.5 μm by the wet reduction method and used in a conductor paste with a composition similar to Application Example 1.

Comparative tests

The pastes of Application Example 1 and Comparative Examples 1 and 2 were printed separately on an alumina substrate and fired at 800°C to obtain thick-film conductors which were tested by usual manner and the results are given in Table I.

Table I.

Test items	Viscosity characteristics (poise)			Print-	Solder .	Adhesive strength (kg)*	
	0.4	4	40	ability	wetting	Initial	After aging
Ag poyder	sec -1	sec -t	sec -1				
Application Example !	8500	2300	800	0	Good	2.5	1.5
Comparative Example 1	4000	1800	800	X	Good	1.5	0.5
Comparative Example 2	8000	2900	1500	Δ	Pinholes	2.0	0.9

*Adhesive strength was evaluated for a 1.5-mm square pattern. Aging strength was measured after being stored 24.h at 150°C.

Table I clearly shows the superior characteristics of the thick-film paste of the present invention. The paste of Application Example 1 had viscosity characteristics ideal for good screen printability. While solder wetting and adhesive strength are two mutually contradicting characteristics, the

paste of Application Example 1 was superior to the powder obtained by wet reduction process in both solder wetting and adhesive strength. The Ag powder did not agglomerate and dispersed well in the paste, resulting in dense films. Good crystallinity of each particle delay sintering during the pastefiring process, resulting in smooth migration of glass to the substrate.

Application Example 2

A solution of 0.5 mol/L was obtained by dissolving $AgNO_3$ and $Pd(NO_3)_2$ at an Ag to Pd ratio of 8:2 in aqueous methanol containing 50% methanol. This solution was misted in a ceramic tube in an electric furnace at 1200°C as in Application Example 1. The product was a smooth-surfaced spherical Ag/Pd alloy with good crystallinity, a maximum particle diameter of 2.5 μ m and a minimum particle diameter of 1.5 μ m.

Using this alloy powder, a conductor paste was prepared by the following composition.

Ag/Pd alloy powder 100 g Organic carrier 82 q

This paste was printed on a ceramic sheet and fired at 1100°C to obtain a compact film of 1.2 μm in thickness and a specific resistance about 20 $\mu\Omega/cm$.

Comparative Example 3

Ag powder having a maximum particle diameter of 1.5 μm and a minimum particle diameter of 0.5 μm and Pd powder having an average particle diameter of 0.2 μm were used for a conductor paste at the following composition.

Ag powder 80 g Pd powder 20 g Organic carrier 82 g

This paste was printed on a ceramic sheet and fired at 1100° C to give a continuous film of 1.2 μ m in thickness.

Application Example 3

A solution of 0.5 mol/L was prepared by dissolving HAuCl₄ crystals in ethanol. This solution was then misted and thermally decomposed as in Application Example 2 to obtain a spherical Au powder with good crystallinity, a maximum particle diameter of 1.0 μ m and a minimum particle diameter of 0.5 μ m.

This powder was used for making a conductor paste with the following composition.

Au powder	100	g
Glass frit	3	g
CuO	1	g
Organic carrier	13	g

This paste was printed on an alumina substrate and fired at 900°C to give a 7- μ m-thick compact film which was then tested for wire bonding by the TUS method, giving no failure in 2000 shots:

Effects

As shown in the application examples, the pastes of the present invention use spherical metal powders with good crystallinity and high dispersibility, producing thin compact films with strong adhesion to substrates. Especially in the case

of conductor pastes, the film surfaces have a very low contents of oxides or glass, thus providing good solderability and, wire-and die-bonding properties.